

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-183608

(43)Date of publication of application : 15.07.1997

(51)Int.Cl.

C01B 33/107

(21)Application number : 07-353386

(71)Applicant : AICHI STEEL WORKS LTD

(22)Date of filing : 28.12.1995

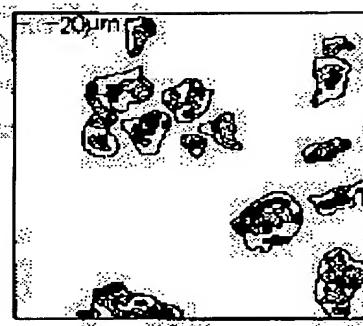
(72)Inventor : KOJIMA KOREHIKO
OKUDA TAKESHI

(54) PRODUCTION OF SILICON TETRAFLUORIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a producing method of extremely high practicality capable of efficiently producing silicon tetrafluoride useful in electronic material field with an inexpensive raw material particularly at a relatively low temp.

SOLUTION: Calcium fluoride and silicon dioxide are present in a contact state or adjacent with each other in the same particle in a sludge generated in a wet phosphoric acid or a phosphate fertilizer production process. Silicon tetrafluoride is obtained at high efficiency by using the sludge as a raw material and allowing it to react with sulfuric acid particularly in the quantity of 1.5 times, preferably ≥ 2 times of the stoichiometrically required quantity of fluorine. In the producing method, the reaction is performed at a low temp. of near room temp., particularly 50-100° C and silicon tetrafluoride is easily, efficiently and inexpensively produced.



Past Available Copy

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-183608

(43)公開日 平成9年(1997)7月15日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 33/107

C 0 1 B 33/107

A

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平7-353386

(22)出願日

平成7年(1995)12月28日

(71)出願人 000116655

愛知製鋼株式会社

愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地

(72)発明者 小島 是彦

愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製
鋼株式会社内

(72)発明者 奥田 剛士

愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製
鋼株式会社内

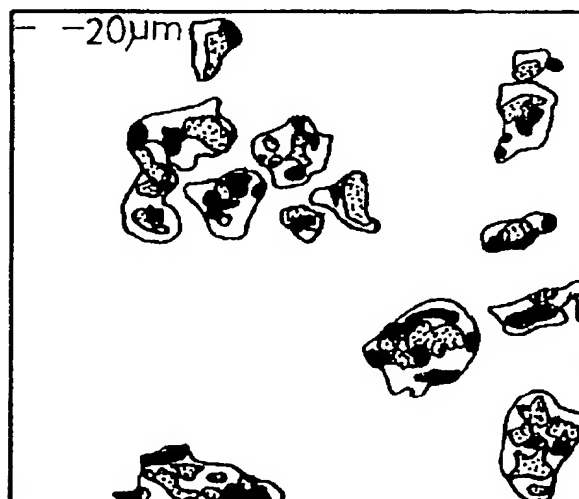
(74)代理人 弁理士 小島 清路

(54)【発明の名称】 四フッ化ケイ素の製造方法

(57)【要約】

【課題】 電子材料分野において有用な四フッ化ケイ素を、安価な原料を用いて、効率よく、特に比較的低温において製造することができる、極めて実用性の高い製造方法をを提供する。

【解決手段】 湿式法のリン酸及びリン酸肥料製造工程において発生するスラッジ中では、同一粒子中にフッ化カルシウムと二酸化ケイ素とが接して、或いは近接して存在している。このスラッジを原料として使用し、これに硫酸を反応させ、特にフッ素量に対して化学量論的に必要な量の1.5倍、更には2倍以上の硫酸を反応させることにより、高い効率で四フッ化ケイ素を得る。この製造方法では、室温程度の低温においても実用的な効率でもって反応させることができ、特に50～100℃程度の温度範囲において、容易に且つ効率よく、安価に四フッ化ケイ素を製造することができる。



Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項1】 湿式法のリン酸製造工程又はリン酸肥料製造工程において発生する、少なくともフッ化カルシウム (CaF_2) と二酸化ケイ素 (SiO_2) とを含有するスラッジと、硫酸とを反応させることを特徴とする四フッ化ケイ素の製造方法。

【請求項2】 上記硫酸は、上記スラッジ中のフッ素 (F) 量に基づいて算出される化学量論的必要量の1.5倍以上である請求項1記載の四フッ化ケイ素の製造方法。

【請求項3】 上記硫酸の濃度が90重量%以上である請求項1又は2記載の四フッ化ケイ素の製造方法。

【請求項4】 20～150℃の温度範囲において反応させることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の四フッ化ケイ素の製造方法。

【請求項5】 上記スラッジに予め二酸化ケイ素を混合し、その混合物と硫酸とを反応させることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の四フッ化ケイ素の製造方法。

【請求項6】 上記スラッジを500～1000℃の温度で焼成した後、硫酸と反応させることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の四フッ化ケイ素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、四フッ化ケイ素 (SiF_4) の製造方法に関する。本発明の方法によって得られる SiF_4 は、アモルファスシリコン薄膜半導体、ドライエッチング、太陽電池、光ファイバー又はフュームドシリカ等の原料などとして使用される。

【0002】

【従来の技術】従来より、 SiF_4 の製造方法としては、以下の各種方法が知られている。

①フルオロケイ酸水溶液と硫酸とを接触させ、互いに反応させて SiF_4 を発生させ、その後、 SiF_4 を含むガス流を希硫酸液の液流から分離し、次いで、分離したガス流を特定濃度の硫酸によって洗浄し、更に固体吸収剤と接触させて精製し、純度の高い SiF_4 を得る (特開昭63-40714号公報)。

【0003】②金属珪弗化物を予め熱分解開始温度以上の温度で加熱処理した後、熱分解し、二酸化炭素 (CO_2) 等の不純物をほとんど含まない高純度の SiF_4 を得る (特開昭63-74910号公報)。

③特定量の珪酸を含有する蛍石に、珪酸の4モル倍以上の弗化水素 (HF) を含有するガス等を接触させた後、硫酸と反応させ HF と SiF_4 を製造する。この方法では蛍石の分解率が高く、高収率で SiF_4 等が得られる (特開平1-153501号公報)。

④金属ケイ素とフッ素 (F) を直接反応させて SiF_4 を得る。

【0004】しかし、 SiF_4 は水との反応性が高く、フルオロケイ酸水溶液の濃度が低い上記①の方法では、発生した SiF_4 は容易に加水分解してしまう恐れがある。また、②の方法では、金属珪弗化物の製造にコストがかかり、且つ熱分解に要する温度が少なくとも300℃と高く、装置、操作上も問題が多い。更に、③の方法では、収率はそれほど高くはなく、硫酸との反応も100℃以上の高温であることを要するため、装置、エネルギーコストの点で不利であり、硫酸を含有するミストの発生も問題となる。また、④の方法は原料の純度が低く且つ高温での反応を利用する等の問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するものであり、フッ化カルシウム (CaF_2) と二酸化珪素 (SiO_2) とを含有する特定の原料を硫酸と反応させることにより、特に従来ではまったく予測できない室温から数十℃程度の低温、及び百数十℃程度までの広い温度範囲において、実用的な生産性と収率で SiF_4 を得ることが出来る製造方法を提供することを目的とする。また、本発明の製造方法では、湿式法による従来のリン酸及びリン酸肥料製造設備において、F分離装置に安価な水酸化カルシウム或いは酸化カルシウムを用いて得られるスラッジを原料とすることにより、更にコストを低減することができる。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の SiF_4 の製造方法は、湿式法のリン酸製造工程又はリン酸肥料製造工程において発生する、少なくとも CaF_2 と SiO_2 とを含有するスラッジと、硫酸とを反応させることを特徴とする。

【0007】リン酸又はリン酸肥料の製造方法としては湿式法と乾式法とがある。リン酸又はリン酸肥料の湿式製造法では、リン鉱石に硫酸或いはリン酸を反応させ、リン酸或いはリン酸肥料を得る。本発明の SiF_4 の製造方法では、この湿式法において発生するスラッジ等を原料として使用する。そして、このスラッジにおいては CaF_2 と SiO_2 とが極めて近接して存在しているという予見されなかった新たな事実が見出された。

【0008】上記湿式法におけるスラッジ生成の条件によっては、 CaF_2 の量が SiO_2 の量より相対的に多くなり、スラッジと硫酸との反応により過剰に発生した HF が生成する SiF_4 に混入し、F基準の SiF_4 の収率が低くなる場合がある。このような場合には発生したスラッジに予め SiO_2 を混合しておき、過剰の HF をこの SiO_2 と反応させることにより、F基準の SiF_4 の収率を高めることができる。

【0009】また、上記湿式法においては、スラッジ生成条件、使用するリン鉱石の組成或いはリン鉱石が焼成されたものか、非焼成のものか等によって発生するスラッジ中の炭酸塩の含有量が異なり、スラッジと硫酸との

反応によって発生する CO_2 の量も異なる。そのため硫酸との反応に先だて、スラッジを炭酸塩の熱分解温度以上、好ましくは $500\sim 1000^\circ\text{C}$ において焼成し、炭酸塩を分解除去することにより、純度の高い SiF_4 を得ることもできる。

【0010】更に、上記硫酸は、比較的高濃度のものが好ましく、90重量%以上、特に95重量%以上の濃度の濃硫酸が使用される。この硫酸の使用量は、 CaF_2 中のFに基づいて算出される化学量論的必要量と等量或いはそれ以下であっても SiF_4 を生成させることはできる。しかし、より効率よく高い収率で SiF_4 を得るためには、硫酸の量は上記化学量論的必要量の1.5倍以上とすることが好ましい。

【0011】 SiF_4 は容易に加水分解されるため、反応系に存在する水はできるだけ少量であることが好ましい。一方、 CaF_2 と硫酸との反応によって生成する HF が、 SiO_2 と反応する際には水が生成する。上記のように過剰に使用される硫酸はこの水を吸収してしまうため、 SiF_4 の加水分解が抑えられ、収率が向上する。また、特に濃硫酸はこの吸水性が大きいので、上記のように濃度の高い硫酸の使用により効率よく SiF_4 を製造することができる。

【0012】 CaF_2 及び SiO_2 を含有するスラッジからなる原料と、硫酸とを反応させる温度は特に限定されない。本発明の製造方法では、この温度は $20\sim 150^\circ\text{C}$ 、特に $20\sim 75^\circ\text{C}$ 、更に $20\sim 50^\circ\text{C}$ という低温とすることもできる。 SiF_4 を製造する従来の方法では、通常、反応温度は 100°C を越える高温とする必要があるが、本発明では、上記のように室温において反応させることもできる。そのため、装置、エネルギーコスト等の点でも有利であり、また、操作も容易で安全性も高い。更に、硫酸根を含むミストの発生も少なく、より純度の高い SiF_4 を得ることができる。

【0013】尚、反応時間が同じであれば、上記の反応*

表 1

元 素		Si	F	Ca	P	Fe	Al
スラッジA	重量%	12.0	28.0	35.2	—	0.060	0.780
	原子数比 (F基準)	0.292	1.000	0.598	—	0.0007	0.020
リン鉱石	重量%	2.45	3.20	36.0	15.3	0.60	1.30
	原子数比 (F基準)	0.524	1.000	5.36	2.93	0.065	0.286

【0017】(2) スラッジ中の CaF_2 と SiO_2 の分布

上記スラッジ中では CaF_2 と SiO_2 とは一つの粒子内に混在している。この一つの粒子とは、それぞれの化合物からなるクラスター及び／又は粒子の凝集体である

* 温度が高い方が収率も高い。また、低温であっても長時間反応させれば収率を上げることはできる。しかし、あまりに長時間を要したのでは実用的ではない。更に、本発明の製造方法ばかりでなく他の方法でも同様であるが、後工程等とのバランスを考慮すれば、反応が速ければいいというものでもない。本発明では、他の方法では反応が十分に進まない低温域において、他工程との連動をとりながら実用上十分な反応速度で、 SiF_4 を効率よく製造することができる。

10 【0014】

【発明の実施の形態】以下に実施例及び比較例によって本発明を詳しく説明する。

(1) 使用したスラッジの組成

リン酸肥料製造工程において発生したスラッジを 110°C で十分乾燥し、SEM-EDS分析、X線回折、ICP-発光分光分析及びイオンクロマトグラフィー分析によって、組成分析した。SEM-EDS分析の結果によれば、上記スラッジ中には元素としてF、Ca、ケイ素(Si)及びO等が認められた。

20 【0015】また、ICP-発光分光分析及びイオンクロマトグラフィー分析の結果によれば、表1のようにF、Ca及びSiの各元素の割合が合計で約75重量%と高く、その他の検出元素は極く微量である。尚、表1には比較のためにリン鉱石の分析結果も載せたが、スラッジに比べてCa元素のみは同等量であるが、F及びSi元素の含有量は非常に少ない。更に、X線回折の結果によれば、スラッジ中のF、Ca及びSiの各元素は、結晶質の CaF_2 と非晶質の SiO_2 とを構成していることが確認された。尚、上記のX線回折によれば、スラッジ中にはCa、F及びSiの3元素を含む化合物は実質的に認められない。

【0016】

【表1】

と思われ、その中で CaF_2 分子と SiO_2 分子とは互いに近接して存在していると考えられる。

【0018】湿式法において発生するスラッジ粒子では、上記のような状況になっていることを確認するため、EPMAによる分析結果をコンピューター処理する

ことにより画像化し、F及びSi各元素の濃度マップを作成した。また、比較のため、試薬として供給されているCaF₂とSiO₂を重量比1:25の割合でメノウ乳鉢によって十分に混練、粉碎し、同様の処理によってマップを作成した。尚、このマップは濃度を色によって表すものであるため、これらマップにおいてそれぞれの元素の濃度の高い部分を写し取って図1(実施品)及び図2(比較品)に示す。

【0019】図1は実施品中のF及びSi各元素の濃度の高い部分をそれぞれ表す。図1において、ドットを付した部分はSiを含む化合物(SiO₂)が、その箇所において60重量%以上存在し、残部はFを含む化合物(CaF₂)であることを示す。また、黒塗りの部分はFを含む化合物(CaF₂)が、その箇所において60重量%以上存在し、残部はSiO₂であることを示し、白抜きの部分はSiとFが同程度の濃度で混在している部分である。これらはいずれの部分においても、SiとFがEPMAの分解能以下の距離で隣接していることを示しており、更に黒塗りの部分は、SiとFの濃度比がSiF₄のSiとFの化学量論的比率1:4に近いことを意味している。

【0020】図2は比較品の濃度マップを示したものであり、ドットを付した部分はSiを含む化合物(SiO₂)が、また、黒塗りの部分はCaを含む化合物(CaF₂)が高濃度で存在していることを示す。この図2によれば、比較品においてはCaF₂とSiO₂とがそれぞれ別個に存在し、しかも相当に離れて存在していることが明らかであり、スラッジのようにEPMAの分解能の範囲内で両化合物が共存していることはない。

【0021】上記のスラッジを使用し、以下のようにし*30

表 2

硫酸量(倍)	0.5	1	2	4	8
SiF ₄ 発生量(mg)	70.2	124	137	145	144
SiF ₄ 発生効率(%)	45.9	81.0	89.5	94.8	94.1

【0026】表2の結果によれば、硫酸の使用量が0.5倍ではSiF₄発生効率は少し低いが、1倍では81.0%となって相当に高い効率でSiF₄が得られていることが分かる。また、倍率が2倍の条件で発生効率は90%程度となり、更に硫酸の使用量を4倍まで増加させると、発生効率は約95%となり、非常に効率よくSiF₄が得られる。しかし、それ以上多量の硫酸を使用しても、更なる効率の上昇はみられない。従って、硫酸の使用量は2倍程度から多くても4~5倍程度までの量が最適であることが分かる。尚、30分で反応を打ち

*てSiF₄を製造し、硫酸の使用量、硫酸の濃度、反応温度、原料の種類、スラッジの組成及びスラッジ焼成の温度の影響を確認した。

【0022】(3) 硫酸の使用量の影響

反応室において、以下の条件でスラッジAと98重量%硫酸とを反応させ、発生したSiF₄ガスを4連の吸収瓶中の水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液によって吸収し、吸収液のSi濃度から発生したSiF₄量を求めた。表2に使用した硫酸の量並びに発生したSiF₄量及びF基準のSiF₄の発生効率を示す。

【0023】反応条件:

スラッジA; 0.4g

反応温度; 120℃

反応時間; 30分

硫酸使用量; 表2の通り

キャリアガス及びその流量; アルゴンガス、300ml/min.

吸収液; 1NのNaOH水溶液100ml

【0024】尚、スラッジAに含まれるFの量から硫酸の量を計算した結果、CaF₂:硫酸=1:1となる硫酸の量は0.289gであった。表2において硫酸量の欄の倍率はこの量を基準とするものである。また、表2においてSi量はICP-発光分光分析によって求めた。そしてこのSi量から発生したSiF₄量を求め、使用したスラッジに含まれるFの量から計算されるSiF₄の理論発生量によって除して100倍した値がSiF₄発生効率であり、この数値が高ければSiF₄の収率が高い。

【0025】

【表2】

切っているが、これを継続すれば、特に低温でも発生効率は更に上昇する。

【0027】(4) 硫酸濃度の影響

スラッジA; 0.4gを用い、表3に示す濃度の硫酸10mlを使用した他は(3)と同じ条件でSiF₄を発生させた。また、SiF₄発生量及び発生効率も上記(3)の場合と同様にして求めた。その結果を表3に示す。

【0028】

【表3】

表 3

硫酸濃度 (重量%)	70	80	90	98
SiF ₄ 発生量 (mg)	100	114	143	147
SiF ₄ 発生効率 (%)	65.5	74.8	93.2	95.9

【0029】表3の結果によれば、SiF₄ 発生効率は硫酸濃度によって異なり、硫酸濃度が90重量%以上の場合に高い効率となる。低濃度の場合は発生したSiF₄ が水によって加水分解され、結果的に発生量が低下するものと考えられる。

【0030】(5) 反応温度の影響

スラッジA：0.4gを用い、98%硫酸の量を10m*

表 4

反応温度 (°C)	24	70	100	150
SiF ₄ 発生量 (mg)	51.8	90.0	135	147
SiF ₄ 発生効率 (%)	33.9	58.8	88.2	96.1

【0032】表4の結果によれば、反応温度が24℃と低い場合であってもSiF₄ が発生している。このように、常温下でも30%以上の発生効率で反応することは従来ではまったく考えられなかったことである。これはCaF₂ とSiO₂ とが一つの粒子中に接して、或いは近接して存在しており、粒子表面が不規則で表面積が大きいためであると考えられる。また、SiF₄ 発生効率は反応温度の上昇に伴って向上している。しかし、150℃では飽和状態に近く、実用上、それ以上の高温にしてもあまり意味がないように思われる。尚、上記(3)の場合と同様、30分経過後も反応を継続すれば、特に低温においても発生効率は更に上昇する。

【0033】(6) 原料種の影響

原料として下記の3種類のものを使用した。98%硫酸の量はスラッジA及び工業材料混合物では10ml、試

*1、反応温度を表4のようにした以外は、上記(3)の場合と同様にしてSiF₄ を発生させた。また、SiF₄ 発生量及び発生効率も上記(3)の場合と同様にして求めた。その結果を表4に示す。

【0031】

【表4】

薬混合物では20mlとした。また、反応温度は25℃、50℃及び75℃とし、それ以外は(3)の場合と同様にしてSiF₄ を発生させた。更に、SiF₄ 発生量及び発生効率も上記(3)の場合と同様にして求めた。その結果を表5に示す。

【0034】原料種：

スラッジA：0.4g

試薬混合物；試薬CaF₂ 0.2gと試薬SiO₂ 5.0gとの混合物

工業材料混合物；工業材料CaF₂ (ほたる石) 0.2gと工業材料SiO₂ (ケイ石) 5.0gとの混合物

尚、混合の方法は前記の通りである。

【0035】

【表5】

表 5

反応温度 (°C)		25	50	75
スラッジ A	SiF ₄ 発生量 (mg)	62.3	71.5	95.4
	SiF ₄ 発生効率 (%)	40.8	46.7	62.3
試薬混合物	SiF ₄ 発生量 (mg)	10.3	13.5	19.1
	SiF ₄ 発生効率 (%)	7.54	10.1	14.3
工業材料混合物	SiF ₄ 発生量 (mg)	0.90	6.80	11.70
	SiF ₄ 発生効率 (%)	0.67	5.07	8.73

【0036】表5の結果によれば、いずれの原料を使用しても反応温度の上昇に伴ってSiF₄発生率は向上しているものの、発生効率に著しい差のあることが分かる。すなわち、スラッジAでは反応温度が25°Cと低い場合であっても相当の効率で四フッ化ケイ素が発生しているのに

対し、試薬或いは工業材料の混合物を使用した場合は、25°Cにおいては勿論のこと、温度を高くしても効率はそれほど向上せず、全温度範囲においてスラッジAに比べてSiF₄発生効率が大きく劣っていることが分かる。

【0037】この理由は、試薬では表面が不規則であって25°Cでもある程度反応するが、CaF₂とSiO₂の粒子が別個に存在するため、スラッジAの場合に比べてSiF₄発生効率が低いものと考えられる。また、工業材料ではCaF₂、SiO₂ともに表面がファセット*30

*状になっており、物質として最も安定な状態であるために反応し難いものと思われる。

【0038】(7) スラッジ組成の影響

SiF₄の製造に用いるスラッジの組成は、SiF₄発生効率に影響を与える。表6に示すスラッジBの組成の場合は、Si量がF基準の原子数比で0.207であり、SiF₄の化学量論的原子数比0.25より低い。これはF基準のSiF₄発生効率が低下することを意味する。そこで上記スラッジBと試薬SiO₂を100:5及び100:10の重量比で混合し、混練した合成スラッジA及びBを得た。それらの組成及びF基準の原子数比を表6に示す。尚、混合は前記と同様の方法で行った。

【0039】

【表6】

表 6

元 素		Si	F	Ca	P	Fe	Al
スラッジB	重量%	9.04	29.7	37.7	—	0.061	0.782
	原子数比 (F基準)	0.207	1.000	0.603	—	0.0007	0.020
合成スラッジA	重量%	10.8	28.3	35.9	—	0.058	0.744
	原子数比 (F基準)	0.258	1.000	0.603	—	0.0007	0.020
合成スラッジB	重量%	12.5	27.0	34.3	—	0.055	0.711
	原子数比 (F基準)	0.314	1.000	0.603	—	0.007	0.020

【0040】表6に示すリン酸肥料製造工程において発生したスラッジB、合成スラッジA及びBのそれぞれ

0.4gと98%硫酸10mlを(3)と同様の条件で反応させてSiF₄を発生させ、F基準のSiF₄発生量

及び発生効率を求めた。その結果を表7に示す。

*【表7】

【0041】

*
表 7

	スラッジB	合成スラッジA	合成スラッジB
SiF ₄ 発生量 (mg)	128	137	139
SiF ₄ 発生効率 (%)	78.6	88.4	94.0

【0042】表7の結果によれば、スラッジBに不足するSi元素を加えることにより、F基準のSiF₄発生効率を大幅に向上し、高価なF元素を有効に活用することができることが分かる。

【0043】(8) 焼成温度の影響

110℃で十分に乾燥したスラッジAを、500℃、700℃及び1000℃でそれぞれ3時間焼成し、スラッジA500、A750及びA1000を得た。これらのスラッジから上記(6)と同じ条件でSiF₄を発生させ、液体窒素で冷却したトラップで捕集した。捕集したガス中のCO₂濃度をガスクロマトグラフィーにより定量分析した。その結果、スラッジA、A500、A750及びA1000から得られるSiF₄中のCO₂濃度はそれぞれ1.5%、0.23%、0.021%及び0.020%であった。このように、スラッジを500～1000℃で焼成することにより、不純物であるCO※

10※、の濃度を低減させることができ、得られるSiF₄の純度を高めることができる。

【0044】

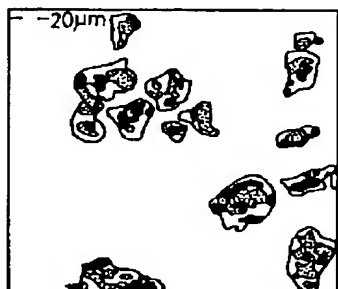
【発明の効果】本発明の方法によれば、CaF₂とSiO₂とが接触又は近接して存在する特定の原料を使用するため極めて効率よく、また特に室温程度の低温においても実用的な生産性と収率でもってSiF₄を製造することができる。また、そのような原料として湿式法のリン酸及びリン酸肥料製造工程において生成するスラッジを使用することにより、非常に安価にSiF₄を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】スラッジ中のCaF₂とSiO₂の高濃度分布域を表す説明図である。

【図2】試薬混合物中のCaF₂とSiO₂の高濃度分布域を表す説明図である。

【図1】



【図2】

